

**CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYESTER HAVING EXCELLENT TRANSPARENCY**

Patent Number: JP10036495  
Publication date: 1998-02-10  
Inventor(s): KOUDE KENJI;; OSAWA TSUNEYUKI  
Applicant(s): NIPPON ESTER CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP10036495  
Application Number: JP19960215288 19960725  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/86; C08G63/183  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To continuously produce a polyester having an excellent transparency in the presence of an antimony trioxide catalyst.

**SOLUTION:** A polyester having a limiting viscosity of at least 0.50dl/g is continuously produced by continuously feeding a slurry comprising terephthalic acid and ethylene glycol in a molar ratio of 1/1.0 to 1/2.5 and phosphoric acid in an amt. of 3 to 10mol per mole of antimony trioxide to be added in the polycondensation reaction into an esterification tank 2 containing an oligoester and then conducting esterification while removing the water formed from the reaction system until an esterification rate of at least 90% is obtained. Then the esterification product is continuously sent into a polycondensation reactor 3, and  $0.5$  to  $1.5 \times 10^{-4}$  mol, per mole of the acid component constituting the polyester, of antimony trioxide and  $0.5$  to  $1.5$ mol, per mole of antimony trioxide, of a sulfuric acid compound are added to conduct polycondensation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36495

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/86	NMU		C 0 8 G 63/86	NMU
63/183	NMZ		63/183	NMZ

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-215288

(22)出願日 平成8年(1996)7月25日

(71)出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72)発明者 香出 健司

愛知県岡崎市舩越町字上川成1

(72)発明者 大澤 恒之

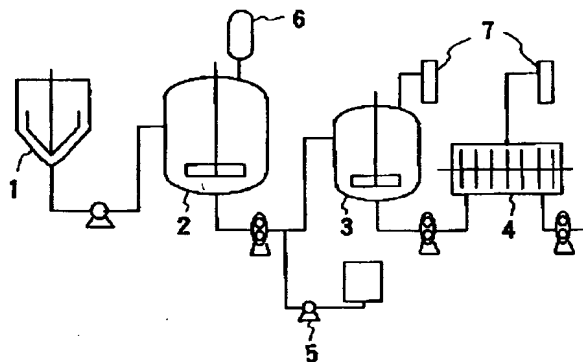
愛知県岡崎市板屋町224番地

(54)【発明の名称】 透明性に優れたポリエステル連続製造法

(57)【要約】

【課題】 三酸化アンチモン触媒系で透明性の優れたポリエステルを連続的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 極限粘度が0.50dl/g以上であるポリエステルを連続的に製造するに際し、ポリエステル低重合体の存在するエステル化反応槽2に、テレフタル酸1モルに対しエチレングリコール 1.0~2.5 モルの割合のスラリーと、重縮合反応で添加する三酸化アンチモンの3~10モル倍量のリン酸を連続的に供給し、生成する水を系外に除去しながらエステル化反応率が90%以上となるまでエステル化反応させ、次いで、エステル化物を重縮合反応槽3に連続的に送液し、三酸化アンチモンをポリエステルを構成する酸成分1モルに対して 0.5~1.5×10<sup>-4</sup>モル及び三酸化アンチモンの0.5~1.5 モル倍量のスルホン酸化合物を添加して重縮合させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 極限粘度が0.50dl/g以上であるポリエステルを連続的に製造するに際し、ポリエステル低重合体の存在するエステル化反応槽に、テレフタル酸1モルに対しエチレングリコール 1.0～2.5 モルの割合のスラリーと、重縮合反応で添加する三酸化アンチモンの3～10モル倍量のリン酸を連続的に供給し、生成する水を系外に除去しながらエステル化反応率が90%以上となるまでエステル化反応させ、次いで、エステル化物を重縮合反応槽に連続的に送液し、三酸化アンチモンをポリエステルを構成する酸成分1モルに対して  $0.5 \sim 1.5 \times 10^{-4}$  モル及び三酸化アンチモンの 0.5～1.5 モル倍量のスルホン酸化合物を添加して重縮合させることを特徴とする透明性に優れたポリエステルの連続製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルなどの中空容器用に適した透明性に優れたポリエステルの連続的に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（PETと略す）は、機械的特性、化学的安定性などに優れており、また、軽量、安価であるため、各種のシート、フィルム、容器などに幅広く用いられ、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワイン用などの中空容器用の伸びが著しい。

【0003】このようなボトルなどの中空容器用のPETの製造には、重縮合触媒として一般に広く用いられている三酸化アンチモンを使用せずに、高価な二酸化ゲルマニウムを用いることが日本国内の慣行になっている。しかし、ゲルマニウム化合物は非常に高価であり、コスト面で問題があった。

【0004】一方、近年、海外では中空容器用のPETの製造にも重縮合触媒として、安価な三酸化アンチモンを使用するようになってきた。三酸化アンチモンは触媒性能に優れ、安全性も確認されている。しかしながら、三酸化アンチモンを用いて製造したPETは、二酸化ゲルマニウムを用いて製造したPETに比べて透明性が劣るとともに、PETに不溶の三酸化アンチモン及びその還元物が核剤となり、PETの結晶化速度を速めるため成形時に中空容器が白化しやすいといった問題があった。

【0005】このような問題の解消策として、触媒として三酸化アンチモンとスルホン酸化合物とを併用して、三酸化アンチモンを用いることによる透明性の悪化を抑え、スルホン酸化合物の使用によるPET中のジエチレングリコール成分の生成を適度に抑えるという双方の触媒の弱点を補強する方法があった。さらに、スルホン酸化合物を使用することによりPETの色調が黄色味を帯びるという欠点をリン化合物の添加によって改良する方

法もよく知られている。

【0006】リン化合物、中でもリン酸は安価で、PETの製造工程の蒸留、減圧系に留出することなく、反応への寄与量をコントロールしたり、リサイクルでの分留が不要ということから取り扱い性が優れている。ところが、三酸化アンチモンとの併用での添加は、反応系で30～60分間程度反応させ、リン酸をエステル化してからでないとアンチモンとリン酸とが反応し、触媒効果が低下するばかりか、PETの透明性も損なうという問題がある。そのため、バッチ式では、エステル化反応前にリン酸を添加し、反応させておく方法が一般的である。

【0007】近年の消費量の拡大に伴い、中空容器用の透明なPETも、連続式での生産が多くなってきている。この場合、上記のような三酸化アンチモン、スルホン酸化合物及びリン酸を添加する連続式でのPETの製造においては、エステル化反応前にリン酸を添加しても、エチレングリコールとリン酸との反応が不十分なリン酸がショートパスを起こすためか、重縮合工程でPETが濁るという問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決し、三酸化アンチモン触媒系で透明性の優れたポリエステルの連続的に製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、極限粘度が0.50dl/g以上であるポリエステルの連続的に製造するに際し、ポリエステル低重合体の存在するエステル化反応槽に、テレフタル酸1モルに対しエチレングリコール 1.0～2.5 モルの割合のスラリーと、重縮合反応で添加する三酸化アンチモンの3～10モル倍量のリン酸を連続的に供給し、生成する水を系外に除去しながらエステル化反応率が90%以上となるまでエステル化反応させ、次いで、エステル化物を重縮合反応槽に連続的に送液し、三酸化アンチモンをポリエステルを構成する酸成分1モルに対して  $0.5 \sim 1.5 \times 10^{-4}$  モル及び三酸化アンチモンの 0.5～1.5 モル倍量のスルホン酸化合物を添加して重縮合させることを特徴とする透明性に優れたポリエステルの連続製造法にある。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明において製造の対象とするポリエステルは、極限粘度が0.50dl/g以上のものである。極限粘度が0.50dl/g未満であると成形性が悪いとともに、得られる中空容器の強度が低く、容器として実用に供することができない。

【0012】エステル化反応槽に供給するスラリーの組成は、テレフタル酸1モルに対し、エチレングリコール

1.0~2.5 モルの割合とすることが必要である。この比率が1.0 より小さいとエステル化反応に長時間を要し、場合によっては反応が進行しなくなる。一方、この比率が2.5より大きいと、ポリエステルジエチレングリコール結合の含有量が多くなりすぎ、融点が低下する。

【0013】本発明においては、エステル化工程でリン酸を添加し、重縮合反応触媒として、三酸化アンチモンとスルホン酸化合物とを併用することが必要である。三酸化アンチモンのみでは、二酸化ゲルマニウムを用いて製造したポリエステルに比べて透明性が劣るとともに、ポリエステルに不溶の三酸化アンチモン及びその還元物が核剤となり、ポリエステルの結晶化速度を速めるため、成形時に中空容器が白化しやすい。一方、スルホン酸化合物のみでは重合度は上がるものの、連続重合では長時間を要したり、ポリエステル中のジエチレングリコール結合の生成が多くなりすぎるため好ましくない。さらに、スルホン酸化合物を使用することによりポリエステルの色調が黄色味を帯びるという欠点をリン酸の添加によって抑制する必要がある。

【0014】三酸化アンチモンの添加量は、ポリエステルの構成する酸成分1モルに対して $0.5 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ モルとすることが必要である。三酸化アンチモンの添加量がこれより多いとポリエステルの透明性が悪化し、これより少ないと高重合度化が困難である。

【0015】スルホン酸化合物の添加量は、スルホン酸基が三酸化アンチモンの0.5~1.5モル倍量となるようにすることが必要である。スルホン酸化合物の添加量がこれより多いとポリエステルの色調が悪化するばかりか、ポリエステル中のジエチレングリコール結合の含有量が多くなり、ポリエステルのガラス転移点が低下し、これより少ないと触媒効果が不足し、高重合度化が困難である。

【0016】リン酸の添加量は、三酸化アンチモンの3~10モル倍量とすることが必要である。リン酸の添加量がこれより多いと過剰のリン酸と三酸化アンチモンとが反応し、触媒効果が低下するばかりか、ポリエステルの透明性が悪化し、これより少ないとリン酸による色調改良効果が不足し、ポリエステルの色調が悪化する。

【0017】上記3種の化合物を適量で組合せることによってポリエステルの透明性に問題があった三酸化アンチモン触媒系で、二酸化ゲルマニウム触媒系で得られるポリエステルと同レベルの透明性を有するものが得られるのである。

【0018】スルホン酸化合物の具体例としては、硫酸アセチル、硫酸ジメチル、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、o-スルホ安息香酸無水物、5-スルホサリチル酸などの化合物が挙げられる。

【0019】なお、ポリエステル中のジエチレングリコール結合の含有量が2~5モル%となるように反応条件

を選定することが望ましい。ジエチレングリコール結合の含有量がこれより多いとポリエステルのガラス転移点が低下し、これより少ないとポリエステルの結晶化速度を速めるため、成形時にボトルが白化しやすい。

【0020】次に、図面を用いて本発明の方法を説明する。図1において、1はスラリー化槽、2はエステル化反応槽、3は第1重縮合反応槽、4は第2重縮合反応槽、5は触媒添加ポンプ、6はグリコール蒸留塔、7は減圧装置を示す。

【0021】まず、テレフタル酸(TPAと略す)とエチレングリコール(EGと略す)及びリン酸をスラリー化槽1でスラリー化し、ポリエステル低重合体の存在するエステル化反応槽2に連続的に供給する。

【0022】エステル化反応槽2では、温度200~270℃で、生成する水を系外に除去しながら常圧又は加圧下でエステル化反応を行う。エステル化反応は、エステル化反応率が90%以上となるように行うことが必要である。エステル化反応率が90%未満であると、後の重縮合反応に非常に長時間を要することがあり、好ましくない。

【0023】エステル化反応槽としては、従来、PETの連続エステル化工程で広く採用されているものを使用することができる。

【0024】次いで、エステル化反応槽2からエステル化物(ポリエステル低重合体)を連続的に抜き出し、第1重縮合反応槽3に送液する。

【0025】エステル化物の送液配管には、重縮合触媒溶液供給配管が接続されており、触媒溶液が、ポンプ5を介して供給されるようになっている。ここで重縮合触媒として供給されるのは三酸化アンチモンとスルホン酸化合物で、通常EG溶液として供給される。

【0026】第1重縮合反応槽3では、1~30hPaの減圧下、温度220~300℃、好ましくは230~290℃で重縮合反応を行い、極限粘度が0.1~0.3dl/gのポリエステルとする。

【0027】引き続き、このポリエステルの第1重縮合反応槽3から連続的に抜き出して第2重縮合反応槽4に連続的に供給し、第2重縮合反応槽4において、1hPa以下の減圧下、温度250~290℃で重縮合反応を行って高重合度のポリエステルとする。

【0028】

【作用】本発明の方法によって優れた透明性を有するポリエステルが得られる理由は明らかではないが、リン酸のEGエステル、未反応リン酸、三酸化アンチモン、スルホン酸化合物の4者の間になんらかの相互作用が生じることにより、三酸化アンチモンのポリエステル中への溶解性が向上するためと考えられる。

【0029】

【実施例】次に実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。なお、特性値は次に示す方法で測定し

た。

(a) 極限粘度〔 $\eta$ 〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合液を溶媒として、温度20℃で測定した。

(b) エステル化反応率  $f$

下記の方法で酸価 (AV) 及びケン化価 (SN) を求め、次式でエステル化反応率  $f$  を算出した。

$$f(\%) = (1 - AV/SN) \times 100$$

AV: 試料をジオキサンに溶解した後、水酸化カリウムのメタノール溶液で適定して求めた。

SN: 試料を水酸化カリウムのエタノール溶液で還流下2時間ケン化した後、過剰の水酸化カリウムを塩酸で逆適定して求めた。

(c) ジエチレングリコール結合の含有量 (D%)

ポリエステルをアルカリ加水分解後、島津製作所製GC-14B型ガスクロマトグラフィーによりEGとジエチレングリコール (DEG) とを定量し、EGとDEGの合計モル数に対するDEGの割合として求めた。

(d) 色調 (b値)

日本電色社製Σ80型色差計を用いて測定した。〔b値は黄青系の色相 (+側は黄味、-側は青味) を表し、極端に小さくならない限り小さい方が良好である。〕

(e) プレートヘーズ

乾燥したポリエステルを成形温度 285℃で射出成形して得た厚さ5mm×長さ10cm×幅6cmのプレートについて、その透明度を日本電色工業社製の濁度計MODEL1001DPで評価した。(空気: ヘーズ0) (プレートヘーズ値が小

さい程透明性が良好であることを意味し、この値が10未満であれば合格である。)

【0030】実施例1~12及び比較例1~9

スラリー化槽1で、表1及び表2に示す割合のTPA、EG及びリン酸からなるスラリーを調製し、このスラリーをポリエステル低重合体が存在するエステル化反応槽2にTPAの量が100モル/hとなる割合で連続的に供給した。エステル化反応槽2での反応条件は、圧力を140hPaとし、温度と平均滞留時間は表1及び表2に示す値を維持させた。エステル化反応槽2から表1及び表2に示すエステル化反応率のエステル化物を連続的に抜き出し、エステル化物の送液ライン中に、触媒として三酸化アンチモン及びスルホン酸化合物をEG溶液の形で表1及び表2に示す量で添加し、第1重縮合反応槽3に連続的に供給した。第1重縮合反応槽3での反応条件は、圧力を20hPa、温度を275℃とし、平均滞留時間は表1及び表2に示す値を維持させた。第1重縮合反応槽3からポリエステルを連続的に抜き出し、第2重縮合反応槽4に連続供給した。第2重縮合反応槽4での反応条件は、圧力を0.5hPa、温度を280℃とし、平均滞留時間は表1及び表2に示す値を維持させた。第2重縮合反応槽4からポリエステルを連続的に抜き出し、表1及び表2に示す特性値を有するポリエステルを得た。結果を表1及び表2に示す。

【0031】

【表1】

		実 施 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
スラリー組成	TPA (モル)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	EG (〃)	170	170	170	170	120	220	170	170	170	170	170	170
	リン酸 ( $\times 10^{-4}$ モル)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	4.0	5.6	5.6	3.0	8.0
エステル化 反応条件	温 度 (℃)	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	平均滞留時間 (h)	7.5	7.5	7.5	7.0	8.0	6.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
エステル化反応率 (%)		95.3	95.0	5.1	91.8	94.9	95.2	95.1	95.3	94.8	95.2	95.2	95.0
重縮合触媒 添 加 量 ( $\times 10^{-4}$ モル)	三酸化アンチモン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.4	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9
	5-スルホサリチル酸	0.7			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.4	0.5	0.7	0.7
	エタンスルホン酸		0.7										
	o-メチル安息香酸無水物			0.7									
重縮合反応 平均滞留時間 (h)	第1重縮合反応槽	2.0	2.0	2.0	2.0	1.7	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	第2重縮合反応槽	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
ポリエステル 特 性 値	極限粘度 (dl/g)	0.61	0.62	0.60	0.55	0.61	0.63	0.68	0.57	0.69	0.67	0.66	0.61
	D% (モル%)	3.2	3.2	3.1	3.4	2.5	3.9	2.3	2.2	4.1	2.4	2.8	2.2
	b値	2.3	2.0	2.1	3.0	3.1	2.9	2.5	3.6	3.7	2.8	2.2	3.6
	プレートヘーズ	5.5	5.2	5.3	5.0	5.6	5.5	7.1	4.9	5.1	5.2	6.0	5.5

【0032】

【表2】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
スラリー組成	T P A (モル)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	E G ( % )	170	170	170	170	170	170	280	90	170
	リン酸 ( $\times 10^{-4}$ モル)	2.0	10.0	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
エステル化 反応条件	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	平均滞留時間 (h)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5.5	20.0	3.5
エステル化反応率 (%)		95.3	95.0	95.1	93.9	95.0	95.2	94.8	44.8	62.3
重縮合触媒 添 加 量 ( $\times 10^{-4}\%$ )	三酸化アンチモン	0.9	0.9	0.4	1.7	0.9	0.9	0.9		0.9
	5-スルホサリチル酸	0.7	0.7	0.5	1.0	0.3	1.5	0.7		0.7
	エタンスルホン酸									
	o-スルホ安息香酸無水物									
重縮合反応 平均滞留時間 (h)	第1重縮合反応槽	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	-	4.0
	第2重縮合反応槽	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	-	4.2
ポリエステル 特 性 値	極限粘度 (dl/g)	0.63	0.58	0.24	0.67	0.21	0.66	0.60	-	0.09
	D % (モル%)	3.0	5.2	3.1	3.3	1.5	6.9	6.1	-	3.1
	b 値	9.3	2.0	2.1	3.0	1.7	7.7	2.3	-	2.3
	プレートヘーズ	5.5	15.2	-	12.0	-	5.2	4.9	-	-

注：表中プレートヘーズ欄の「-」は、成形できず、測定値がないことを示す。

【0033】実施例では、いずれも透明性の良好なポリエステルが得られたが、比較例では、次のような問題があった。

【0034】比較例1では、リン酸の添加量が少ないためポリエステルの色調が悪く、比較例2では、リン酸の添加量が多いためポリエステルが白濁した。比較例3では、三酸化アンチモンの添加量が少ないためポリエステルの重合度が十分に上がらず、比較例4では、三酸化アンチモンの添加量が多すぎるためポリエステルが濁った。比較例5では、スルホン酸化合物の添加量が少ないためポリエステルの重合度が十分に上がらず、比較例6では、スルホン酸化合物の添加量が多すぎるためポリエステルの色調が悪く、かつ、D%が大きくなった。比較例7では、エステル化反応に使用したTPAに対するEGの比率が大きいためD%が大きく、比較例8では、TPAに対するEGの比率が小さいためエステル化反応槽で20時間滞留させてもTPA粒子が反応系に溶けず、重縮合工程に供給することができなかった。比較例9で

は、エステル化物のエステル化反応率が90%未満のものを重縮合反応槽に供給したため、8.2 時間滞留させても重合度が上がらなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、三酸化アンチモン触媒系で透明性の優れたポリエステルを連続的に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法のフローの概略を示す図である。

【符号の説明】

- 1 スラリー化槽
- 2 エステル化反応槽
- 3 第1重縮合反応槽
- 4 第2重縮合反応槽
- 5 触媒添加ポンプ
- 6 グリコール蒸留塔
- 7 減圧装置

【図1】

